



09/926826
531 Rec'd 27 DEC 2001

P21844.P03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : N. TOKUYASU et al.

Appl No. : Not Yet Assigned

PCT Branch

I.A. Filed : June 19, 2000

PCT/JP00/04004

For : FLAME RETARDANTS FOR RESINS AND FLAME-RETARDED RESIN
COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 11(1999)-195958, filed July 9, 1999. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
N. TOKUYASU et al.

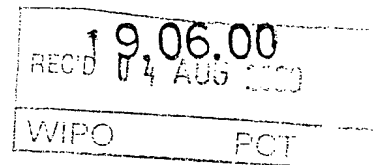
Leslie Bernstein Reg. No. 29,027
Bruce H. Bernstein 33,329

December 27, 2001
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

22
PCT/JP00/04004

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 7 月 9 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 1 9 5 9 5 8 号

09/926826

出 願 人
Applicant (s):

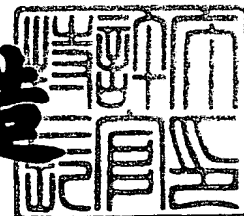
大八化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 7 月 2 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 5 7 4 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 PDC-8955

【提出日】 平成11年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 9/09

C08K 5/521

C08K 9/04

C09K 21/12

C08L101/00

C08L 75/04

【発明の名称】 樹脂用難燃剤およびそれを含有する難燃性樹脂組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市加木屋町小家ノ脇 5 - 4 2 0

【氏名】 徳安 範昭

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県半田市花園町 6 - 1 6 - 3

【氏名】 亀田 勝美

【特許出願人】

【識別番号】 000149561

【氏名又は名称】 大八化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

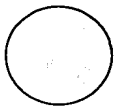
【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円



特平 1 1 - 1 9 5 9 5 8



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716847

【プルーフの要否】 要

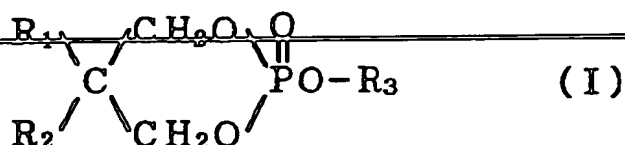
【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂用難燃剤およびそれを含有する難燃性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I) :

【化 1】



(式中、 R_1 および R_2 は同一または異なって、炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R_3 は炭素数 1～20 のアルキル基を示す)

で表されるリン酸エステルを含有する樹脂用難燃剤。

【請求項 2】 一般式 (I) における R_3 が炭素数 1～4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である請求項 1 に記載の樹脂用難燃剤。

【請求項 3】 樹脂に、難燃剤として請求項 1 または 2 に記載の樹脂用難燃剤を含有してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 樹脂がハロゲンを含有しない樹脂である請求項 3 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂がポリウレタンである請求項 4 に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

本発明は、ホスホリナン構造を有するリン酸エステルを主成分とする樹脂用難燃剤およびそれを含有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン、ポリスチレンおよびアクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂などの熱可塑性樹脂、ならびにポリウレタンおよびフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は、比較的安価に製造でき、かつ成形が容易であるなど

の優れた特性を有する。このため、これらの樹脂は電子部品や自動車部品をはじめ生活用品全般にわたり広く使用されている。

【0003】

しかしながら、樹脂自体が易燃性であるために、ひとたび火災が発生すると簡単に燃焼・消失する。特に、電気あるいは通信ケーブルのような公共施設での火災は、社会機能に多大な影響を与える。そこで、今日では電気製品、自動車の内装品および繊維製品など、樹脂の利用分野の一部では法律で難燃化が義務づけられている。この難燃規制としては、例えば、米国の電気製品におけるUL規格、および自動車関係におけるFMVSS-302などが知られている。

【0004】

樹脂に難燃性を付与するためには、一般に成形用樹脂組成物の調製時に樹脂用難燃剤（以下、「難燃剤」と称する）を添加する方法が採用されている。難燃剤としては、無機化合物、有機リン化合物、有機ハロゲン化合物およびハロゲン含有有機リン化合物などがある。

【0005】

上記の化合物のうち優れた難燃効果を発揮するのは、有機ハロゲン化合物およびハロゲン含有有機リン化合物である。しかし、これらのハロゲンを含有する化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生する。これにより成形金型の腐食、樹脂自体の劣化および着色などの問題が起こる。また、ハロゲン化水素は毒性を有するため、作業環境を悪化させるばかりでなく、火災のような燃焼に際して、ハロゲン化水素やダイオキシンのような有毒ガスを発生し、人体に悪影響を与える。

樹脂成形時などに生じる着色は、一般に脱ハロゲン反応により生じるリン酸や塩酸、およびアミン共存下に生じるアミン塩酸塩に起因するものと考えられている。

【0006】

ハロゲンを含有しない難燃剤として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムおよび水酸化カルシウムなどの無機化合物がある。しかし、これらの無機化合物は難燃効果が著しく低く、十分な効果を得るためには多量に添加する必要がある。

り、それにより樹脂本来の物性、特に樹脂成型品の機械的特性が損なわれる。

したがって、ハロゲンを含有しないで、かつ上記のような問題を生じない難燃剤の開発が強く求められている。

【0007】

米国特許第5, 750, 601号公報には、ハロゲンを含有しない難燃剤として、5,5-ジメチル-2-オキソ-2-フェノキシ-1,3,2-ジオキサホスホリナンが記載されている。

しかし、上記の化合物は常温～樹脂の成形温度の範囲では固体の化合物であり、樹脂原料との混合および樹脂原料中への均一な分散が困難である。例えば、ポリウレタンフォームは、予め固体の難燃剤を分散させておいたポリオールとジイソシアネートとを縮合反応させて得られるが、ポリオール中の難燃剤が沈降して均一に分散しないという問題があった。また、難燃剤が固体であるために、成形用樹脂組成物の調製時に難燃剤を樹脂原料に加える際に、定量的な自動添加が困難で取扱い難いという問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような先行技術の欠点を解決するものであり、各種樹脂に添加した際に樹脂本来の物性を低下させることなしに、樹脂に優れた難燃性を付与し、高い耐加水分解性を有する、ハロゲンを含有しない難燃剤および機械的特性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究の結果、特定のリン酸エステルを樹脂に配合することを見出し、本発明を完成するに至った。

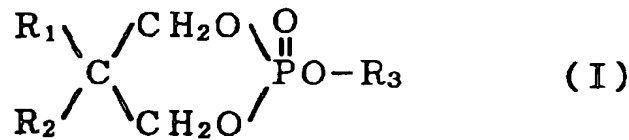
また、本発明の一般式(I)で表されるリン酸エステルの中で、基 R_1 および R_2 がメチル基で、かつ基 R_3 がメチル基である化合物は、例えば、潤滑油成分として知られているが、難燃剤として用いた場合に意外にも優れた効果が見出された。

【0010】

かくして、本発明によれば、一般式 (I) :

【0011】

【化2】



【0012】

(式中、 R_1 および R_2 は同一または異なって、炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R_3 は炭素数 1～20 のアルキル基を示す)

で表されるリン酸エステル (以下、「リン酸エステル (I)」と称する) を含有する難燃剤が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、樹脂に、難燃剤として上記の難燃剤を含有してなる難燃性樹脂組成物 (以下、「樹脂組成物」と称する) が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の難燃剤に含有されるリン酸エステルは、前記の一般式 (I) で表される。

一般式 (I) において、 R_1 および R_2 で表される炭素数 1～6 のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチルおよび *n*-ヘキシルのような直鎖状のアルキル基、ならびに *iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*iso*-ペンチル、*tert*-ペンチル、*neo*-ペンチルおよび *iso*-ヘキシルなどの分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でも炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0015】

R_3 で表される炭素数 1～20 のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、中でも炭素数 1～18 のアルキル基が好ましい。具体的には、上記の R_1 および R_2 に例示したアルキル基に加えて、*n*-ヘプチル、*n*-

オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシルおよび*n*-オクタデシルなどの直鎖状のアルキル基、ならびにメチルヘキシル、メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、*iso*-デシル、*iso*-ドデシル、*iso*-テトラデシル、*iso*-ヘキサデシル、*iso*-オクタデシルなどの分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でも炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖状の低級アルキル基が好ましく、*n*-プロピル基および*n*-ブチル基が特に好ましい。

【0016】

R_3 が低級アルキル基であるリン酸エステル（I）は、常温で液体で、かつ低粘度（15～40 c p s / 25℃）であり、難燃剤として好ましい物性を有する。

リン酸エステル（I）の具体例としては、製造例1および製造例2に記載する化合物が挙げられる。

【0017】

本発明のリン酸エステル（I）は、製造時の副反応物や未反応原料などの不純物を含有することもあるが、それらの不純物が樹脂組成物の耐熱性および難燃性に悪影響を及ぼさないものであれば、改めて精製することなく、難燃剤として使用してもよい。

本発明の難燃剤は、2種以上のリン酸エステル（I）の混合物であってもよい。

【0018】

本発明の樹脂組成物は、樹脂に上記の難燃剤を含有してなる。

樹脂としては、塩素化ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、スチレン系樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン（ACS）樹脂、アクリロニトリル-スチレン（AS）樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂、ならびにポリウレタン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂および不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの樹脂は2種以上の混合体であってもよい。

【0019】

上記の樹脂の中でも、ハロゲン含有しない樹脂が好ましい。

すなわち、本発明のハロゲン含有しない難燃剤と、同様にハロゲン含有しない樹脂とを組み合わせることにより、様々な悪影響を及ぼす有毒なハロゲン含有ガスの発生を完全に克服することができる。

【0020】

また、ハロゲン含有しない樹脂の中でも、ポリウレタンが特に好ましい。

ポリウレタンは、ポリオールとジイソシアネートとの縮合反応によって製造され、難燃剤はポリオールに分散させて用いられる。本発明の難燃剤は低粘度の液体であり、ポリオール中に均一に分散させることができ、しかも本来高粘度であるポリオールの粘度を低下させることができるので、沈降や分散不良などの問題が解消される。

また、本発明の難燃剤は、樹脂原料または成形用樹脂組成物の調製時に定量的に自動添加でき、難燃剤とポリオールとをプレミックスしたものを保存できるので、保存性および作業性が向上する。

得られるポリウレタンは、難燃剤が均一に配合されているので、優れた難燃性が長期間にわたり維持される。

【0021】

本発明の樹脂組成物中の難燃剤の配合量は、リン酸エステル（I）の種類や樹脂の種類、成形品の用途や要求される性能（例えば、難燃性）に応じて適宜選定することができる。

難燃剤としてのリン酸エステル（I）の配合量は、通常、樹脂100重量部に対して0.05重量部以上であればよく、好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは5～20重量部である。リン酸エステル（I）の配合量が0.05重量部未満の場合には、樹脂に十分な難燃性を付与できないので好ましくない。また、リン酸エステル（I）の配合量が50重量部を超える場合には、樹脂の物性低下につながるため好ましくない。

【0022】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて難燃性を付与すべき樹脂の物性を損な

わない範囲で、必要に応じて他の樹脂用添加剤が配合されていてもよい。

そのような樹脂用添加剤としては、リン酸エステル（I）以外の難燃剤、酸化防止剤、無機充填剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤および滑剤などが挙げられる。

【0023】

リン酸エステル（I）以外の難燃剤としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸クレジルジフェニルおよびリン酸トリ2-エチルヘキシルなどの有機リン化合物；メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、ポリリン酸アンモニウムおよびピロリン酸アンモニウムなどの窒素含有化合物；ならびに水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよびホウ酸亜鉛などの金属化合物などが挙げられる。

【0024】

酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトおよびテトラキス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4,4-ジフェニレンホスホナイトなどの三価のリン化合物のようなリン系化合物；ヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、オクチルヒドロキノンおよび2,5- tert-アミルヒドロキノンなどのヒドロキノン系化合物；フェノール系化合物；アミン系化合物ならびに硫黄系化合物などが挙げられる。

【0025】

無機充填剤としては、マイカ、タルクおよびアルミナなどが挙げられる。

帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、サリチレート系化合物およびベンゾトリアゾール系化合物などが挙げられる。

滑剤としては、脂肪酸系化合物、脂肪酸アミド系化合物、エステル系化合物およびアルコール系化合物などが挙げられる。

【0026】

本発明の樹脂組成物の製造に際して、各成分の配合順序や混合方法は特に限定

されない。

例えば、樹脂組成物は、難燃剤、樹脂および必要に応じて他の樹脂用添加剤を公知の方法で混合、溶融混練することにより得られる。混合および溶融混練には、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサーおよびニーダーミキサーなど、汎用の装置を単独または組み合わせて用いることができる。

【0027】

また、樹脂を塊状重合により製造する場合には、①単量体の供給時、②塊状重合の反応終期および③重合体の成形時のいずれの時期に難燃剤を添加してもよい。

【0028】

得られた樹脂組成物を、さらに公知の方法で成形加工することにより、所望の形状、例えば、板状、シート状またはフィルム状の成形体を得ることができる。

【0029】

本発明のリン酸エステル（I）は、例えば、米国特許第5,750,601号公報に記載された方法（但し、フェノールに代えて脂肪族飽和アルコールを用いる）により製造することができる。

参考のため、以下にリン酸エステル（I）の製造方法について記載する。

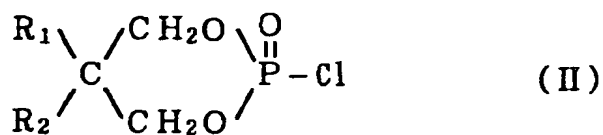
【0030】

（製造方法1）

まず、オキシ塩化リンと、オキシ塩化リン1モルに対して0.9～1.2モル（好ましくは0.95～1.05モル）のジオール系化合物とを反応させて、一般式（II）：

【0031】

【化3】



【0032】

（式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味を示す）で表される化合物を得る。

ジオール系化合物としては、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオールが好ましい。具体的には、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール (=ネオペンチルグリコール)、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-n-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-sec-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-tert-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-n-ペンチル-1,3-プロパンジオールおよび2,2-ジ-n-オクチル-1,3-プロパンジオールなどが挙げられるが、価格面や入手し易さの点でネオペンチルグリコールが特に好ましい。

【0033】

生成する化合物 (II) が固体であるため、反応を円滑に進め、生成物の結晶化による取扱い難さを防ぐ意味で、この反応は有機溶媒中で行うのが好ましい。

有機溶媒としては、不活性な有機溶媒、すなわち、オキシ塩化リン、ジオール系化合物および反応中に副生する塩化水素と副反応を伴わないものが好ましい。

【0034】

具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび石油スピリットなどの炭化水素系溶媒、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼンなどのハロゲン含有炭化水素系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,4-ジオキサンおよびエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒などが挙げられ、中でもトルエン、1,2-ジクロロエタンおよび1,4-ジオキサンが好ましく、これらの中でも1,4-ジオキサンが特に好ましい。

有機溶媒の使用量は特に限定されないが、ジオール系化合物に対して35～70重量%程度が好ましい。

【0035】

反応は、ジオール系化合物と有機溶媒との混合物を攪拌しながら、これにオキシ塩化リンを添加して行うのが好ましい。

反応温度は0～100℃、好ましくは40℃～80℃である。反応温度が0℃未満の場合には、反応が十分に進行しないので好ましくない。また、反応温度が

100℃を超える場合には、生成する化合物(II)が分解して着色することがあるので好ましくない。

反応時間は、反応温度などの条件により異なるが、通常3～8時間程度である。

【0036】

副生する塩化水素は、公知の方法、例えば窒素トッピング法のような減圧処理により除去することができる。減圧処理の条件は有機溶媒が還流しない程度が好ましく、例えば、40～90℃、好ましくは50～80℃で圧力200～500 Torrの範囲である。

【0037】

次に、化合物(II)と、理論量～理論量の20重量%過剰量（好ましくは理論量の10～15重量%過剰量）のアルコールとを反応させて、リン酸エステル(I)を得る。

アルコールの理論量は、次式から算出される。

$$\text{アルコールの理論量} = (A \times B \times C) / (35.5 \times 100)$$

〔式中、Aは化合物(II)の重量(g)であり、Bは化合物(II)の塩素含有率(重量%)であり、Cはアルコールの分子量である〕

【0038】

アルコールの使用量が理論量未満の場合には反応が完結せず、またアルコールの使用量が20重量%を超える場合には未反応のアルコールが反応系内に残存するので、経済的に好ましくない。

アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノールおよびオクタノールが挙げられ、中でも1-プロパノールおよび1-ブタノールが特に好ましい。

【0039】

この反応は、反応時間を短縮し、かつ生成物の純度を向上させるために、酸受容体（例えば、トリエチルアミンおよびトリブチルアミンなどの塩基）の存在下で行うのが好ましい。

酸受容体の使用量は、理論量～理論量の20重量%過剰量の範囲内、好ましくは10～15重量%過剰量の範囲内である。

酸受容体の理論量は、次式から算出される。

$$\text{酸受容体の理論量} = (A \times B \times D) / (35.5 \times 100)$$

〔式中、Aは化合物(II)の重量(g)であり、Bは化合物(II)の塩素含有率(重量%)であり、Dは酸受容体の分子量である〕

【0040】

反応は前段の反応から連続して行うことができ、具体的には、有機溶媒を含む前段の反応混合物を攪拌しながら、アルコール、あるいはアルコールと酸受容体との混合物を添加すればよい。

反応温度は20～60℃、好ましくは30～50℃である。反応温度が20℃未満の場合には、反応の進行が非常に遅くなるので好ましくない。また、反応温度が60℃を超える場合には、副反応が起こり、生成物の純度が低下するなどの悪影響が考えられるので好ましくない。

反応時間は、反応温度などの条件により異なるが、通常2～7時間程度である。

。

【0041】

この反応により副生する塩化水素は、酸受容体に取り込まれて塩を形成する。この塩は、反応終了後に反応混合物を洗浄することにより除去することができる。具体的には、得られた反応混合物を反応容器から回収し、洗浄および脱水などの精製処理を行う。残留水や低沸点成分を除去するためには、精製処理として水蒸気蒸留を行うのが好ましい。

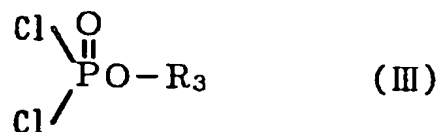
【0042】

(製造方法2)

まず、アルコールと、アルコール1モルに対して1.0～5.0モル（好ましくは1.1～3.0モル）のオキシ塩化リンとを反応させて、一般式(III)：

【0043】

【化 4】



【0044】

(式中、 R_3 は前記と同じ意味を示す) で表される化合物を得る。

アルコールとしては、前記の製造方法 1 と同様のものが挙げられる。

反応温度は $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 20^\circ\text{C}$ である。反応温度が -20°C 未満の場合には、反応が十分に進行しないので好ましくない。また、反応温度が 50°C を超える場合には、副生する塩化水素とアルコールが反応して、塩化アルキル (アルキルクロリド) と水が生成し、この水により化合物 (III) およびオキシ塩化リンの分解が起こるので好ましくない。

反応時間は、反応温度などの条件により異なるが、通常 3 ～ 8 時間程度である。

【0045】

副生する塩化水素は、公知の方法、例えば窒素トッピング法のような減圧処理により除去することができる。減圧処理の条件は、例えば、 $0 \sim 20^\circ\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 10^\circ\text{C}$ で圧力 $10 \sim 200 \text{ Torr}$ の範囲である。

化合物 (III) の分解温度が約 50°C であるので、上記の温度条件はすべて 50°C 以下に設定するのが好ましい。

また、系内に残存する未反応のオキシ塩化リンは、次工程の反応においてジオール系化合物と副反応を起こして、生成物の純度が低下するなどの問題があるので、反応終了後に未反応のオキシ塩化リンを除去するのが好ましい。

【0046】

次に、化合物 (III) と、理論量～理論量の 20 重量%過剰量 (好ましくは理論量の 10 ～ 15 重量%過剰量) ジオール系化合物とを反応させて、リン酸エステル (I) を得る。

ジオール系化合物の理論量は、次式から算出される。

ジオール系化合物の理論量

$$= (E \times F \times G) / [2 \times (35.5 \times 100)]$$

〔式中、Eは化合物(III)の重量(g)であり、Fは化合物(III)の塩素含有率(重量%)であり、Gはジオール系化合物の分子量である〕

【0047】

ジオール系化合物が固体であるため、反応を円滑に進め、生成物の結晶化による取扱い難さを防ぐ意味で、この反応は有機溶媒中で行うのが好ましい。

ジオール系化合物および有機溶媒としては、前記の製造方法1と同様のものが挙げられる。有機溶媒の使用量は特に限定されないが、ジオール系化合物に対して35～70重量%程度が好ましい。

【0048】

また、この反応は、反応時間を短縮し、かつ生成物の純度を向上させるために、前記の製造方法1と同様の酸受容体の存在下で行うのが好ましい。

酸受容体の使用量は、理論量～理論量の20重量%過剰量の範囲内、好ましくは10～15重量%過剰量の範囲である。

該酸受容体の理論量は、次式から算出される。

$$\text{酸受容体の理論量} = (E \times F \times C) / (35.5 \times 100)$$

〔式中、Eは化合物(III)の重量(g)であり、Fは化合物(III)の塩素含有率(重量%)であり、Cはアルコールの分子量である〕

【0049】

反応温度は20～60℃、好ましくは30～50℃である。反応温度が20℃未満の場合には、反応の進行が非常に遅くなるので好ましくない。また、反応温度が60℃を超える場合には、副反応が起こり、生成物の純度が低下するなどの悪影響が考えられるので好ましくない。

反応時間は、反応温度などの条件により異なるが、通常2～7時間程度である。

【0050】

この反応により副生する塩化水素は、酸受容体に取り込まれて塩を形成する。この塩は、反応終了後に反応混合物を洗浄することにより除去することができる。具体的には、得られた反応混合物を反応容器から回収し、洗浄および脱水など

の精製処理を行う。残留水や低沸点成分を除去するためには、精製処理として水蒸気蒸留を行うのが好ましい。

【0051】

【実施例】

本発明を以下の製造例および実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。なお、実施例において特に断りのない限り「部」はすべて「重量部」を示す。

【0052】

製造例 1

攪拌機、温度計、追加漏斗、および水スクラバーを連結したコンデンサーを備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール 204.0 g (2.0 モル)、1,4-ジオキサン 102.0 g (ネオペンチルグリコールに対して 50 重量%) を充填し、攪拌した。次いで、恒温装置により混合物を 50℃ に加熱し、この温度を維持しながら、追加漏斗からオキシ塩化リン 307.0 g (2.0 モル) を 3 時間かけて添加した。添加後、反応混合物を 50℃ で 2 時間攪拌し、1 時間かけて 75℃ に加熱した。次いで、真空度 250 Torr、75℃ で 2 時間かけて副生した塩酸を除去して、 R_1 および R_2 がメチルである化合物 (II) 471.0 g を得た。この化合物の塩素含有量は 15.07% であった。

【0053】

次いで、上記の反応混合物を 50℃ に冷却し、この温度を維持しながら、この反応混合物にトリエチルアミン 222.1 g (2.2 モル) と 1-プロパノール 132.0 g (2.2 モル) との混合溶液 354.1 g を 2 時間かけて添加した。添加後、反応混合物の温度を 50℃ に維持しながら 3 時間攪拌した。

得られた反応混合物を水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、さらに加熱真空下で水および低沸点成分を除去して、淡黄色の液体 395.2 g を得た。

【0054】

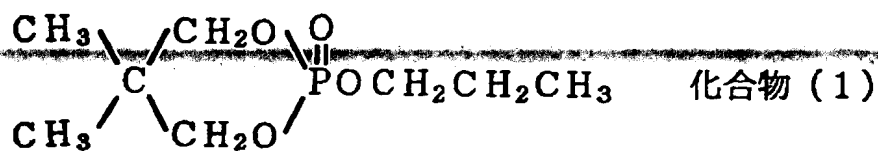
得られた生成物の組成を分析し、粘度を測定した。

生成物は、下記の化学構造を有する化合物 (1) であった。

生成物の組成の分析値とその理論値、粘度および収率を表 1 に示す。

【0055】

【化5】



【0056】

製造例2

1-プロパノールに代えて1-ブタノール162.8g(2.2モル)を使用する以外は製造例1と同様にして、淡黄色の液体421.8gを得た。

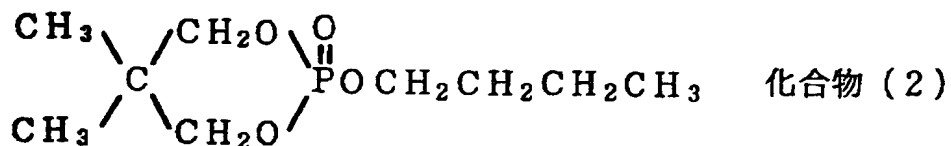
得られた生成物について、製造例1と同様にして、組成分析と粘度測定を行った。

生成物は、下記の化学構造を有する化合物(2)であった。

生成物の組成の分析値とその理論値、粘度および収率を表1に示す。

【0057】

【化6】



【0058】

【表1】

	組 成			粘 度 (cps/25℃)	収 率 (%)
	上段：分析値 下段：理論値				
	P %	C %	H %		
化合物(1)	14. 88	46. 14	8. 16	21	95. 0
	14. 90	46. 15	8. 17		
化合物(2)	13. 94	48. 63	8. 54	26	95. 0
	13. 96	48. 65	8. 56		

【0059】

以下の実施例では、本発明の難燃剤である化合物（１）および化合物（２）に加えて、比較例として公知のハロゲンを含有しない難燃剤である化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）について、それらの性能を評価した。

化合物（Ａ）：リン酸トリエチル

化合物（Ｂ）：リン酸クレジルジフェニル

【0060】

実施例１（難燃剤の耐加水分解性能の評価）

製造例１および製造例２でそれぞれ得られた化合物（１）および化合物（２）、ならびに化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）について、耐加水分解性能の評価として、ASTM D-2169およびMIL III-19457に準じて酸価を測定した。

【0061】

耐圧試料瓶に試料として試験化合物 75 g と蒸留水 25 g を入れて密栓した後、予め 93℃ に調整した加水分解装置（１分間に 5 回転して試料瓶中の内容物を混合する機能を有する）に耐圧試料瓶を取り付け、同温度で 48 時間保持し、室温まで冷却した。

耐圧試料瓶中の混合物を分液漏斗に移し、静置して水相を回収した。次いで、油相に洗浄水として蒸留水約 100 g を加えて軽く振盪した後、静置して水相を回収した。分離した水相を最初の水相と混合した。同様にして、さらに洗浄水が中性になるまで洗浄操作を繰り返した。

回収されたすべての水相（洗浄水）の全酸価を測定した。

各化合物について得られた結果を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

難燃剤	全酸価 (KOH mg/g)
化合物 (1)	32
化合物 (2)	27
化合物 (A)	837
化合物 (B)	0.2

【 0 0 6 3 】

実施例 2 (難燃性軟質ポリウレタンフォームの製造)

配合成分

ポリオール (商品名 : MN-3050 ONE 、三井化学株式会社製)	1 0 0 部
ジイソシアネート (商品名 : TDI 80/20 、三井化学株式会社製)	5 9 . 5 部
シリコン油 (商品名 : F-242T、信越化学株式会社製)	1 . 2 部
錫系触媒 (商品名 : スタンBL、三共有機合成株式会社製)	0 . 3 部
アミン系触媒 (商品名 : カオライザーNo.1、花王株式会社製)	0 . 1 部
水	5 . 0 部
ジクロロメタン	5 . 0 部
難燃剤	(表 3 に示す所定量)

【 0 0 6 4 】

上記の配合成分を用い、次のようにワンショット法により軟質ウレタン発泡体を製造した。

まず、ポリオール、シリコン油、触媒、ジクロロメタン、水および難燃剤を配合し、回転数 3 0 0 0 r p m の攪拌機で 1 分間攪拌して均一に混和した。次いで、ジイソシアネートを加えてさらに回転数 3 0 0 0 r p m で 5 ～ 7 秒間攪拌後、内容物を断面が正方形のボール箱に手早く注いだ。直ちに発泡が起こり、数分後に最大容積に達した。この発泡体を 8 0 ℃ の炉内で 3 0 分間硬化させた。得られた発泡体は白色軟質気泡型セル組織であった。

【 0 0 6 5 】

実施例 3 (難燃性硬質ポリウレタンフォームの製造)

配合成分

ポリオール (商品名: SU-464、三井化学株式会社製)	100 部
ジイソシアネート (商品名: M-200、三井化学株式会社製)	192.2 部
シリコン油 (商品名: SH-193、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)	2.0 部

錫系触媒 (商品名: スタンBL、三共有機合成株式会社製)	0.1 部
アミン系触媒 (商品名: カオライザーNo.3、花王株式会社製)	0.7 部
水	5.0 部
難燃剤	(表 4 に示す所定量)

【0066】

上記の配合成分を用い、次のようにワンショット法により硬質ウレタン発泡体を製造した。

まず、ポリオール、シリコン油、触媒、水および難燃剤を配合し、回転数 3000 rpm の攪拌機で 1 分間攪拌して均一に混和した。次いで、ジイソシアネートを加えてさらに回転数 3000 rpm で 5～7 秒間攪拌後、内容物を断面が正方形のボール箱に手早く注いだ。直ちに発泡が起こり、数分後に最大容積に達した。得られた発泡体は白色硬質気泡型セル組織であった。

【0067】

実施例 4 (難燃性軟質ポリウレタンフォームの性能評価)

実施例 2 で得られた難燃性軟質ポリウレタンフォームの物性を下記の規格または操作により測定した。

【0068】

①密度 (kg/m³)

JIS K-7222 に準じて測定した。

②25%硬さ (kgf)

JIS K-6401 に準じて測定した。

【0069】

③難燃性

FMVSS-302 (軟質ポリウレタンフォームに対する難燃性試験方法)
に準じて評価した。

評価基準 NB: 標線A (着火点より38mm) 以内で自消

SE: 標線A~標線B (着火点より38~292mm) で自消

BN: 標線B (着火点より292mm) 以上燃焼

④変色性

試験片 ($5 \times 5 \times 1 \text{ cm}^3$) を 120°C の恒温槽内に入れ、24時間保持した。その後、試料の変色度合い (YI) を色差計を用いて測定して変色性とした。

得られた結果を表3に示す。

【0070】

【表3】

評価番号	難燃剤	使用量 (部)	密度 (kg/m^3)	25%硬さ (kgf)	難燃性	変色性 (YI)
1	化合物(1)	9	25	10	NB	30
2	化合物(2)	10	25	10	NB	30
3	化合物(A)	10	25	10	SE	80
4	化合物(B)	10	25	10	BN	30

【0071】

実施例5 (難燃性硬質ポリウレタンフォームの性能評価)

実施例3で得られた難燃性硬質ポリウレタンフォームの物性を下記の規格または操作により測定した。

【0072】

①密度 (kg/m^3)

JIS K-7222に準じて測定した。

②曲げ強度 (kgf/cm^2)

JIS K-7220に準じて測定した。

③難燃性

J I S A-9514 (硬質ポリウレタンフォームに対する難燃性試験方法) に準じて測定した。

得られた結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

評価番号	難燃剤	使用量 (部)	密 度 (kg/m ³)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	難燃性 (mm)
5	化合物(1)	10	32	2	36.7
6	化合物(2)	12	32	2	38.6
7	化合物(A)	8	32	2	39.6
8	化合物(B)	12	32	2	全焼

【0074】

表3および表4の結果から、次のことがわかる。

①本発明の難燃剤は、従来のハロゲンを含有しない難燃剤に比べて少量の添加で、樹脂本来の物性を低下させることなしに、優れた難燃性を付与できる。

②本発明の樹脂組成物(ポリウレタンフォーム)は、耐変色性に優れている。

一般に、樹脂組成物の変色(着色)は、難燃剤自体が加水分解したときに生じる化合物によるものと考えられている。したがって、本発明の難燃剤の優れた耐加水分解性が樹脂組成物の変色の抑制に寄与しているものと考えられる。

【0075】

【発明の効果】

本発明の難燃剤は、各種樹脂と混合したときに樹脂本来の物性を低下させることなしに、優れた難燃性を付与することができる。また、本発明の難燃剤はハロゲンを含まず、樹脂加工時や燃焼に際して有毒ガスを発生しないので、環境に対して負荷をかけることなく、人体に悪影響を与えない。

【0076】

また、本発明の難燃剤は室温において低粘度の液体であり、樹脂への分散性が良好で、特にポリウレタンに対して良好な相溶性を発揮する。さらに、本発明の難燃剤は耐加水分解性にも優れているので、樹脂組成物を変色させることがなく、耐久性を低下させることがない。

【 0 0 7 7 】

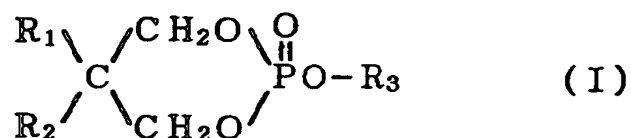
本発明の樹脂組成物は、VTR、分電盤、テレビおよびエアコンなどの家庭電化製品、パソコン、プリンター、ファクシミリおよび電話などのOA機器、コネクタ、スイッチおよびモーター部品などの電気材料、コンソールボックスおよび座席クッションなどの自動車部品、ならびに建築材料などに好適に使用することができる。

【要約】

【課題】 各種樹脂に添加した際に樹脂本来の物性を低下させることなく、樹脂に優れた難燃性を付与し、高い耐加水分解性を有する、ハロゲン含有しない難燃剤および機械的特性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする

【解決手段】 一般式 (I) :

【化 1】



(式中、 R_1 および R_2 は同一または異なって、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、 R_3 は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示す) で表されるリン酸エステルを含む樹脂用難燃剤により、上記の課題を解決する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000149561]

-
- | | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1991年11月19日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号 |
| 氏 名 | 大八化学工業株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 1999年 9月16日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号 |
| 氏 名 | 大八化学工業株式会社 |